

1/1 WPAT- ©Derwent

AN - 1988-236123 [34]

XA - C1988-105638

TI - Oxymethylene copolymer continuous purifcn. - by melting before adding deactivator under pressure then reducing pressure

DC - A25 A32 F01

AW - POLYOXYMETHYLENE

PA - (FARH) HOECHST AG

IN - BURG K; FISCHER E; MUECK K; SEXTRO G; MUCK KF

NP - 8

NC - 13

PN - **DE3703790** A 19880818 DW1988-34 9p *

AP: 1987DE-3703790 19870207

EP-279289 A 19880824 DW1988-34 Ger

AP: 1988EP-0101595 19880204

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

JP63196615 A 19880815 DW1988-38

AP: 1988JP-0024076 19880205

US5144005 A 19920901 DW1992-38 C08G-002/10 8p

AP: 1988US-0152170 19880204

CA1307871 C 19920922 DW1992-44 C08G-002/28

AP: 1988CA-0558207 19880205

EP-279289 B1 19950906 DW1995-40 C08G-002/28 Ger 14p

AP: 1988EP-0101595 19880204

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE3854405 G 19951012 DW1995-46 C08G-002/28

FD: Based on EP-279289

AP: 1988DE-3854405 19880204; 1988EP-0101595 19880204

JP3100967 B2 20001023 DW2000-56 C08G-002/28 9p

FD: Previous Publ. JP63196615

AP: 1988JP-0024076 19880205

PR - 1987DE-3703790 19870207

CT - FR2374365; US4065532; DE1246244
A3...9012; No-SR.Pub

IC - C08G-002/10 C08G-002/28

AB - DE3703790 A

Continuous removal of unstable fractions from crude oxymethylene copolymer (I), produced by polymerising trioxane with the usual comonomers and still contg. catalysts, monomeric starting materials and unstable fractions, is carried out by treating (I) with deactivators (II) in the presence or absence of ancillaries (III) in a pressure zone and then removing the volatile fractions in a pressure relief zone in the presence or absence of stabilisers. The novel features are that (a) immediately after the polymerisation stage, (I) is melted completely in the absence of (II) and (III) and (b) (II) and opt. (III) are incorporated in the (I) melt under pressure in the pressure zone.

USE/ADVANTAGE - The gases and solids can be sep'd. at the end of polymerisation in the absence of (II) and (III) without damaging the crude (I). The process avoids degradation and gives a prod. with better properties than that obtd. by adding (II) before melting. The gases can be sep'd. and worked up without becoming contaminated with (II) and (III). The equipment is also simpler than usual, since (I) need not normally be pulverised and separate aggregates for adding (II) and drying the crude (I) are unnecessary. (I) can be processed by all the usual methods for thermoplastics, e.g. injection moulding, extrusion, extrusion blow moulding, melt spinning and deep drawing, and used for making (semi)finished prods., such as mouldings, e.g. bars, rods, panels, strips, bristles, filaments, fibres, films, sheets, tubes and pipes, and domestic articles, e.g. dishes and caps, and machine pts., e.g. housings and cog wheels. It is esp. suitable for making dimensionally stable mouldings with a smooth and streak-free surface. (0/1)

MC - CPI: A02-B A05-H02A A10-E05 A10-G01B F01-C03 F01-D10

UP - 1988-34

UE - 1988-34; 1988-38; 1992-38; 1992-44; 1995-40; 1995-46; 2000-56

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 3703790 A1

⑯ Aktenzeichen: P 37 03 790.0

⑯ Anmeldetag: 7. 2. 87

⑯ Offenlegungstag: 18. 8. 88

⑯ Int. Cl. 4:

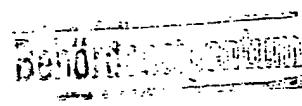
C 08 G 2/28

C 08 G 2/12

// (C08J 3/00,

C08L 59:02)C08J 5/0

0,5/18,D01F 6/78



DE 3703790 A1

⑯ Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Sextro, Günter, Dr.; Mück, Karl-Friedrich, Dr.; Burg, Karlheinz, Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Fischer, Eberhard, Dr.-Ing., 6233 Kelkheim, DE

⑯ Kontinuierliches Verfahren zur Entfernung instabiler Anteile aus rohem Oxymethylencopolymerisat

Kontinuierliches Verfahren zur Entfernung instabiler Anteile aus rohem Oxymethylencopolymerisat, das noch Katalysatoren, monomere Ausgangsstoffe und instabile Anteile enthält, durch Behandlung mit Desaktivatoren, gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfsmitteln in einer Druckzone und darauffolgende Entfernung von flüchtigen Anteilen in einer Entspannungszone gegebenenfalls in Anwesenheit von Stabilisatoren, bei dem das Rohpolymerisat unmittelbar nach Beendigung des Polymerisationsschrittes in Abwesenheit von Desaktivatoren und Hilfsmitteln vollständig aufgeschmolzen wird und die Desaktivatoren allein oder zusammen mit Hilfsmitteln anschließend in einer Druckzone in die erhaltene Polymerschmelze unter Druck eingearbeitet werden.

Durch dieses Verfahren werden Abbauerscheinungen vermieden und deutlich bessere Eigenschaften erhalten.

DE 3703790 A1

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Entfernung instabiler Anteile aus rohem Oxymethylencopolymerisat, hergestellt durch Polymerisation von Trioxan mit dafür bekannten Comonomeren, das noch Katalysatoren, 5 monomere Ausgangsstoffe und instabile Anteile enthält, durch Behandlung des Copolymerisats mit Desaktivatoren in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln in einer Druckzone und darauffolgende Entfernung von flüchtigen Anteilen in einer Entspannungszone in An- oder Abwesenheit von Stabilisatoren, dadurch 10 gekennzeichnet, daß das Rohpolymerisat unmittelbar nach Beendigung des Polymerisationsschrittes in Abwesenheit von Desaktivatoren und Hilfsmitteln vollständig aufgeschmolzen wird und die Desaktivatoren 15 allein oder zusammen mit Hilfsmitteln anschließend in einer Druckzone in die erhaltene Polymerschmelze unter Druck eingearbeitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aufschmelzen, Desaktivieren und Wärmebehandlung in Ein- oder Mehrwellenextrudern durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Desaktivatoren basische Verbindungen 20 verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Amine, Phosphine sowie Hydroxyde, Oxyde oder Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß organische 25 Desaktivatoren in Mengen von 20 bis 5000 ppm und anorganische Desaktivatoren in Mengen von 1 bis 100, jeweils bezogen auf die Menge des Oxymethylen-Rohpolymerisats, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmittel Wasser und/oder damit verdünnbare Alkohole eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Hilfsmittel in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Copolymerisats, zugegeben werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze für 1 bis 30 Minuten bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes bis maximal 260°C 25 gehalten wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze von flüchtigen Abbauprodukten durch Behandlung unter verminderter Druck befreit wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe von Desaktivatoren und/oder Hilfsmitteln in die Polymerschmelze ein oder mehrmals durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Desaktivatoren und/oder Hilfsmittel enthaltende Schmelze für insgesamt 30 Sekunden bis 10 Minuten unter einem Druck von 5 bis 100 bar gehalten wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze mehrmals einer alternierenden Behandlung unter Druck und verminderter Druck unterworfen wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß festes 35 Rohpolymerisat und Trioxan/Formaldehyd-Gase unmittelbar nach Verlassen des Polymerisationsaggregats voneinander getrennt werden und der gasförmige Anteil einer separaten Aufbereitung zugeführt wird.

Beschreibung

45 Die Herstellung von Oxymethylencopolymeren durch Copolymerisation von Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise 1,3,5-Trioxan, mit geeigneten Comonomeren wie cyclischen Äthern und Acetalen in Gegenwart von kationischen Polymerisationskatalysatoren ist bekannt (US-PS 30 27 352 und 38 03 094).

50 Es ist weiter bekannt, daß die bei der Polymerisation entstehenden rohen Oxymethylencopolymeren eine ungenügende thermische Stabilität aufweisen. Es ist daher notwendig, die erhaltenen Copolymeren speziellen Aufarbeitungsschritten zu unterwerfen, bevor sie nach üblichen Formgebungsverfahren zu Formkörpern, Fäden, Folien usw. verarbeitet werden. Wenn der kationische Polymerisationskatalysator in dem erhaltenen Copolymer verbleibt und nicht inaktiviert wird, wird das Copolymer graduell depolymerisiert, wodurch es zu einer merklichen Erniedrigung des Molekulargewichtes kommt.

55 Die bekannten Aufarbeitungsschritte beziehen sich (a) auf eine Desaktivierung saurer Katalysatorbestandteile sowie auf Entfernung von (b) nicht umgesetzten Monomeren und (c) instabilen Kettenenden. Zum Schutz des Polymeren gegen Wärme, Sauerstoff, Licht und saure Substanzen werden im allgemeinen geeignete Stabilisatoren eingearbeitet (d). Diese können an verschiedenen Stellen des Aufarbeitungsprozesses zugegeben werden.

60 Die Maßnahmen (a) bis (d) und die Art ihrer Kombination sind bei den verschiedenen bekannten Aufarbeitungsformen unterschiedlich. Die Desaktivierung saurer Katalysatorbestandteile (a) und die Entfernung nicht umgesetzter Monomerer (b) wurden in verschiedenen Verfahren beschrieben.

65 Die Copolymerisation von Trioxan mit cyclischen Äthern und Acetalen verläuft im allgemeinen nicht vollständig. Je nach Polymerisationsverfahren und -bedingungen werden z. B. 10 bis 50% der Monomeren bei der Reaktion nicht umgesetzt und verbleiben im Polymerisationsaggregat, das sie gasförmig und/oder in mit dem Polymerisat verbundener Form verlassen. Die Abtrennung und Rückgewinnung der nicht umgesetzten Monomeren erfordert einen erheblichen Zeit- und Arbeitsaufwand.

70 Es war bekannt, die Aufarbeitung von Polyoxymethylenen durch Desaktivierung des verwendeten Katalysators in wässriger Phase oder in einem organischen Lösungsmittel für Trioxan und nachfolgenden Filtrations-, Wasch- und Trocknungsschritten durchzuführen. Diese Arbeitsweise war aufwendig, wobei große Lösungsmittel-

telmengen zur Rückgewinnung der Monomeren erforderlich waren. Sie wurde jedoch für notwendig erachtet, um einen übermäßigen Abbau des Polymerisats zu vermeiden.

Es ist beschrieben worden, eine Abtrennung der Restmonomeren aus rohen Oxymethylencopolymeren durch Behandlung mit einem inertem Gas bei erhöhter Temperatur (115 bis 170°C) in Gegenwart von thermischen Stabilisatoren und/oder gasförmigen Desaktivatoren, z. B. aliphatischen Aminen, durchzuführen. Die Desaktivierung (a), das Entfernen der Restmonomeren (b) und das Einarbeiten von Stabilisatoren (d) wurde gleichzeitig in einem einzigen Verfahrensschritt durchgeführt. An diesem Verfahren ist nachteilig, daß die Restmonomeren zwar nicht aus großen Lösungsmittelmengen, dafür jedoch aus großen Trägergasmengen zurückgewonnen werden müssen. Die Behandlungszeiten erfordern mit 5 Minuten bis 8 Stunden, selbst im bevorzugten Bereich von 20 Minuten bis 1 Stunde, entsprechend große technische Apparaturen. Über eine gezielte Entfernung instabiler Kettenenden wird nichts ausgesagt (US-PS 32 10 322).

In ähnlicher Weise wird auch die Verwendung von flüssigen Lösungsmitteln vermieden und das Rohpolymerisat mit Desaktivatoren in der Gasphase behandelt, und zwar in einem bestimmten Temperaturbereich, der keinen Abbau oder Depolymerisation des erzeugten Copolymeren bewirkt. Dabei soll ein Schmelzen des Copolymeren vermieden werden. Bei dieser Verfahrensweise wird also die Bedeutung der Temperatur hervorgehoben, wobei für unterschiedliche Desaktivatoren unterschiedliche Temperaturbereiche angegeben werden (DE-OS 33 11 145).

Auch ist bekannt, daß rohe Oxymethylencopolymeren bei Abwesenheit erheblicher Mengen von Trioxan, d. h. von Restmonomeren, durch saure Katalysatorreste abgebaut werden. Das Verfahren gemäß dieser Patentschrift schreibt vor, die Desaktivierung (a) der Katalysatorreste vor der Entfernung der Restmonomeren (b) durchzuführen (US-PS 29 89 509).

Ferner ist ein Verfahren zum Entfernen flüchtiger Anteile aus Polyformaldehyd beschrieben worden, bei dem die Schmelze des Rohpolymerisats in üblichen Entgasungsvorrichtungen, z. B. Extruder, unter Druck mit Wasserdampf in Berührung gebracht wird. Im Beispiel 1 dieser Schrift wird vor dem Aufschmelzen ein Desaktivator zugegeben, während im Beispiel 2 das Rohpolymerisat durch Trocknen im festen Zustand von Monomeren befreit wird, bevor die Schmelze mit Wasserdampf behandelt wird. Da im Beispiel 2 ein Hinweis auf die Verwendung eines Desaktivators fehlt, ist davon auszugehen, daß bei dieser Verfahrensstufe ein beträchtlicher Abbau des Polymeren stattfindet (DE-OS 15 95 340).

Aus den vorgenannten Patentanmeldungen wird deutlich, daß die beschriebenen Schritte (a) und (b) sowohl einzeln als auch in Kombination entscheidende Bedeutung für die Qualität des Endproduktes haben.

In der Regel folgt auf die Schritte (a) und (b) die Entfernung instabiler Anteile (c). Hierunter ist sowohl die chemische Reaktion der Abspaltung instabiler Kettenenden als auch deren physikalische Abtrennung durch z. B. Entgasung zu verstehen. In einigen der vorgenannten Anmeldungen ist Schritt (c) gleichfalls beschrieben, wobei über die Vollständigkeit des Schrittes jedoch im allgemeinen keine Angaben gemacht werden.

Die gezielte Entfernung instabiler Anteile in einem kontinuierlichen Schmelzverfahren ist ebenfalls beschrieben worden. Hierbei wird das Rohpolymerisat zusammen mit alkalisch wirkenden Verbindungen rasch unter intensivem Kneten geschmolzen und in geschmolzenem Zustand durch eine unter Vakuum stehende Zone einer Entgasungsvorrichtung transportiert. Als wesentlicher Schritt wird bei diesem Verfahren angesehen, daß man das Rohpolymerisat unter Zusatz der genannten Verbindungen, die den Katalysator inaktivieren, vorwiegend mit Hilfe mechanischer Energie aufschmilzt (DE-AS 12 46 244).

Gleichzeitig mit einem der Schritte (a) bis (c), oder aber nachträglich, erfolgt der Zusatz von geeigneten Stabilisatoren (d).

Aus den vorstehend genannten Druckschriften wird die Bedeutung dieser Schritte für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und für die Qualität des Fertigproduktes deutlich. So kann in Abhängigkeit von vielen Einzelgrößen (Korngröße des Rohpolymeren, Temperatur, Verweilzeit, Desaktivatorart und -menge, Katalysatorart und -menge, mechanische Durchmischung usw.) eine mehr oder minder starke Schädigung des Rohpolymeren eintreten, die sich z. B. in einem Anstieg von Schmelzindex und instabilen Anteilen zu erkennen gibt. Problematisch ist auch, daß die Restmonomeren z. T. aus größeren Lösungsmittel- oder größeren Trägergasmengen zurückgewonnen werden müssen. Sind flüchtige Desaktivatoren zugegen, stellt sich die zusätzliche Aufgabe der Trennung von den Restmonomeren. Insgesamt ist die Wiedergewinnung der erneut einsetzbaren Restmonomeren umständlich und unwirtschaftlich.

Es war daher erwünscht, stabilisierte, quantitativ hochwertige Oxymethylencopolymerisate schneller, einfacher und wirtschaftlicher nach einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren herzustellen, als dies bisher bei den bekannten Verfahren möglich war.

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Entfernung instabiler Anteile aus rohem Oxymethylencopolymerisat, hergestellt durch Polymerisieren von Trioxan mit dafür bekannten Comonomeren, das noch Katalysatoren, monomere Ausgangsstoffe und instabile Anteile enthält, durch Behandlung des Copolymerisats mit Desaktivatoren in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln in einer Druckzone und darauffolgende Entfernung von flüchtigen Anteilen in einer Entspannungszone in An- oder Abwesenheit von Stabilisatoren, bei dem das Rohpolymerisat unmittelbar nach Beendigung des Polymerisationsschrittes in Abwesenheit von Desaktivatoren und Hilfsmitteln vollständig aufgeschmolzen wird und die Desaktivatoren allein oder zusammen mit Hilfsmitteln anschließend in einer Druckzone in die erhaltene Polymerschmelze unter Druck eingearbeitet werden.

Es war überraschend, daß ein Trennen von gasförmigen und festen Produkten am Ende der Polymerisationsreaktion — verbunden mit unmittelbar darauf folgendem Aufschmelzen des festen Produktes — in Abwesenheit von Desaktivatoren und Hilfsmitteln ohne Schädigung des Rohpolymerisats möglich ist. Desaktivatoren und gegebenenfalls Hilfsmittel werden erst nach vollständigem Aufschmelzen des Produktes unter Druck in die Schmelze eingearbeitet.

Unter Einwirkung von Desaktivatoren und Hilfsmitteln werden instabile Anteile aus dem Polymeren abgespalten und in einer darauffolgenden Entspannungszone aus der Polymerschmelze entfernt.

Als Vorteile der erfindungsgemäßen Art der Desaktivierung sind insbesondere zu nennen:

- 5 — Es werden Abbauerscheinungen vermieden (kein Anstieg von Schmelzindex und instabilen Anteilen);
- gegenüber einer Zugabe der Desaktivatoren zu dem Copolymerisat vor dem Schmelzschritt werden deutlich bessere Eigenschaftswerte erhalten;
- den Polymerisationsreaktor verlassende Reaktionsgase wie Trioxan und Formaldehyd können separat und ohne Kontamination durch Desaktivatoren und gegebenenfalls Hilfsmittel abgezogen und aufbereitet werden;
- 10 — es ergeben sich verschiedene apparative Vereinfachungen; so kann das Rohpolymerisat in der Regel ohne vorheriges Mahlen direkt aufgeschmolzen werden, ferner entfallen z. B. zusätzliche Aggregate für gleichmäßige Einmischung der Desaktivatoren und gegebenenfalls Trocknung des Rohpolymerisats.

15 Als Desaktivatoren werden z. B. Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxyde, Phosphate und Fluoride von Alkali- und Erdalkalimetallen, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, vorzugsweise aber Natrium oder aliphatische aromatische oder araliphatische Amine verwendet. Ebenso können Cyanoguanidin, Melamin sowie von diesen ableitbare Substanzklassen eingesetzt werden. Vorteilhaft können auch Mischungen verwendet werden aus einem Alkalicarbonat mit einem Amin. Besonders geeignet sind tertiäre Amine, z. B. Triäthylamin, 20 Triäthanolamin und Tri-n-butylamin. Im allgemeinen werden organische Desaktivatoren in Mengen zwischen 20 und 5000 ppm, vorzugsweise zwischen 100 und 1000 ppm, und solche anorganischen Verbindungen, z. B. Natriumcarbonat, in Mengen zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 40 ppm, insbesondere zwischen 5 und 20 ppm, jeweils bezogen auf die Menge des eingesetzten Oxymethylen-Rohpolymerisats, eingesetzt.

25 Die Desaktivatormenge muß zu der desaktivierenden Katalysatormenge und der durch Nebenreaktionen aus Formaldehyd entstehenden Ameisensäure in etwa angepaßt sein, so daß ein angenähert neutrales bis schwach basisches Medium resultiert. Bei zu geringen Desaktivatormengen kann im weiteren Verlauf der Behandlung Kettenabbau eintreten, während zu große Mengen zur Verfärbung führen können. Bei kontinuierlichem Verfahrensablauf kann die richtige Desaktivatormenge entsprechend vorgenannten Kriterien leicht eingestellt werden. Kombinationen verschiedener Desaktivatoren sind möglich.

30 Im allgemeinen ist es vorteilhaft, die Behandlung der Polymerschmelze mit Desaktivatoren und gegebenenfalls Hilfsmitteln in einer Druckzone und darauffolgende Entfernung flüchtiger Anteile in einer Entspannungszone, d. h. Behandlung unter vermindertem Druck, mehrmals, vorzugsweise alternierend, durchzuführen.

35 Bei Vorliegen von mehr als einer Druckzone einschließlich zugehöriger Entspannungszone im Verfahrensablauf ist es bei Verwendung von schwer- oder nichtflüchtigen Desaktivatoren (z. B. Natriumcarbonat) vorteilhaft, die Haupt- oder auch Gesamtmenge bereits in die erste Druckzone einzugeben. Im Falle flüchtiger Desaktivatoren (z. B. Triäthylamin) ist es sinnvoll, diese auch in den nachfolgenden Druckzonen zuzugeben.

40 Als Hilfsmittel im Sinne der Erfindung kommen Wasser und damit mischbare Alkohole, z. B. Methanol, Äthanol und die Propanole oder Gemische dieser Komponenten, in Betracht. Vorzugweise wird jedoch Wasser verwendet.

45 Die Desaktivatoren und Hilfsmittel können in die Polymerschmelze an getrennten Stellen zugegeben werden, vorzugsweise werden die Desaktivatoren jedoch im Hilfsmittel gelöst und in dieser Form eindosiert. Die Eindosierung erfolgt jeweils zu Beginn der Druckzonen. Eine homogene Durchmischung mit der Polymerschmelze wird durch eine geeignete Gestaltung der Druckzone erreicht (z. B. spez. Schneckenaufbau bei Extrudern).

50 Die Hilfsmittel werden in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% zugegeben, insbesondere sind Mengen von 3 bis 12 Gew.-% günstig. Vorteilhaft wird die Zugabe in Teilmengen durchgeführt, so daß pro Druckzone nicht mehr als 7 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% eindosiert werden. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Menge der eingesetzten Oxymethylencopolymerivate.

55 Die Temperatur, der Druck und die Verweilzeit der Polymerschmelze in den verschiedenen Verfahrensschritten können folgende Bedingungen aufweisen:

- Die Massetemperaturen liegen oberhalb des Schmelzpunktes bis max. 260°C, vorzugsweise zwischen 170 und 230°C und insbesondere zwischen 180 und 210°C;
- der Massendruck in den Druckzonen liegt zwischen 5 und 100, vorzugsweise zwischen 20 und 50 bar und wird mindestens so hoch eingestellt, daß innerhalb der Druckzone keine Ausgasungen eintreten;
- 55 — die Entspannungs- und Entgasungszonen werden bei Drücken zwischen 0,001 bar und Atmosphärendruck, vorzugsweise jedoch bei 0,005 bis 0,5 bar und insbesondere bei 0,01 bis 0,2 bar gefahren, wobei im Falle einer wiederholten Entgasung unterschiedliche Drücke verwendet werden können und der wirksamste verminderte Druck vorzugsweise am Verfahrensende eingesetzt wird;
- 60 — die Verweilzeit in den Druckzonen beträgt insgesamt 30 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 6 Minuten und insbesondere 1,5 bis 4 Minuten. Die notwendige Verweilzeit resultiert aus dem Zeitbedarf für das Einmischen von Desaktivatoren und Hilfsmitteln zuzüglich der Zeit für die unter Einwirkung dieser Substanzen erfolgende Abspaltungsreaktion instabiler Kettenende.

65 In der bevorzugten Ausführungsform werden mindestens 2, vorzugsweise 3 Druckzonen eingesetzt, denen entsprechend je eine zugeordnete Entspannungs- oder Entgasungszone folgt. Es empfiehlt sich, einzelne Verweilzeiten in den Druckzonen von ca. 5 Sekunden nicht zu unterschreiten und die längsten Verweilzeiten dort zu wählen, wo auch die größten Hilfsmittelmengen eindosiert werden. In der Regel wird dies bei 2 oder 3 Druckzonen die 2. Zone sein.

Der Austragsteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ebenfalls als Druckzone — jedoch ohne nachfolgende Entspannungs- oder Entgasungszone — ausgebildet und wird zur Unterscheidung von den vorgenannten Druckzonen mit nachfolgender Entgasungszone als Austragszone bezeichnet.

Die Zugabe von Stabilisatoren gegen Licht-, Wärme-, oxydative und acidolytischen Abbau ebenso wie die Zugabe anderer Zuschlagstoffe kann an verschiedenen Stellen des Prozesses erfolgen. Während die Zugabe von Antioxydantien — gegebenenfalls in Teilmengen — bereits zu der zur Polymerisation eingesetzten Monomermischung oder aber einer beliebigen anderen Stelle im Prozeß erfolgen kann, wird die Zugabe der anderen Stabilisatorkomponenten und sonstigen Zuschlagstoffe vorzugsweise nach Entfernen der Hauptmenge der instabilen Anteile aus der Polymerschmelze erfolgen, d. h., insbesondere in die Druckzone vor der letzten Entgasungszone oder in die Austragszone selbst, wobei durch Wahl geeignete Scherbedingungen (z. B. durch entsprechenden Schneckenaufbau) eine ausreichende Homogenisierung der Additive sicherzustellen ist.

Die Gesamtdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt 1 bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 10 Minuten und insbesondere 3 bis 17 Minuten, bezogen auf die Zeitspanne zwischen Auschmelzen des Rohpolymerats und Austritt der Schmelze aus dem Austragteil.

Das Verfahren ist in der Abbildung schematisch dargestellt und wird im folgenden im einzelnen beschrieben.

Die Polymerisationsreaktion wird nach für Acetalcopolymeren üblichen Verfahren auf Ein- oder Mehrwellenextrudern, Knetern oder in Mischern, Flachkammerformen usw. durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion verläuft in einem Reaktor (1) bei Massetemperaturen oberhalb von 65°C, vorzugsweise zwischen 70 und 125°C, insbesondere zwischen 80 und 115°C. Das flüssige Monomer/Katalysator-Gemisch erstarrt während der Polymerisation zu einer harten Masse, welche das Polymerisationsaggregat über einen Fallschacht (2) in Form von Teilchen bis zu ca. 3 cm Durchmesser, vorzugsweise jedoch kleiner als 1 cm, verläßt. Die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte und die Restmonomeren, überwiegend Formaldehyd und Trioxan, verlassen das Polymerisationsaggregat über eine Brüdenleitung (3) und werden einer separaten Aufarbeitung zugeführt.

Die Verwendung eines inerten Trägergases für den Abtransport der Restmonomergase aus dem Polymerisationsreaktor ist möglich, doch kann auch ohne Trägergas gearbeitet werden. Belagsbildung in (3) durch Restmonomere kann durch geeignete Temperierung und/oder durch Zugabe von Wasserdampf vermieden werden.

Das den Polymerisationsreaktor verlassende Rohpolymerat fällt ohne Zwischenlagerung in ein Aufschmelzagggregat (4). Hierzu können z. B. Ein- oder Mehrwellenextruder oder Scheibenreaktoren verwendet werden. In der Abbildung ist ein Doppelschneckenextruder dargestellt.

Das Aufschmelzen erfolgt in einer ersten Verdichtungs- und Druckzone (4a) in Abwesenheit von Desaktivatoren und/oder Hilfsmitteln und vorzugsweise in Abwesenheit von Luftsauerstoff. Die Zeitspanne zwischen Verlassen des Polymerisataggregats und Erreichen des homogenen Schmelzzustandes beträgt 3 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 5 bis 20 Sekunden. In die vorliegende homogene Schmelze werden dann in einer Zugabezone (4b) Desaktivatoren und gegebenenfalls Hilfsmittel unter Druck eingespritzt.

Die Schmelze wird von flüchtigen Anteilen in einer nachgeschalteten Entgasungszone (4c) befreit und kann gegebenenfalls nach Einmischen von üblichen Stabilisatoren und Passieren einer Austragszone direkt granuliert werden.

In einer bevorzugten, in der Abbildung dargestellten Ausführungsform schließt sich der Entspannungszone (4c) eine weitere Druckzone an, in welche erneut Desaktivatoren und Hilfsmittel eingemischt werden können. Diese Druckzone wird gebildet aus dem rückwärtigen Abschnitt (4d) des Doppelschneckenextruders (4) und einer als statischem Mischer (5) ausgebildeten Rohrleitung, die über ein Drosselventil mit einem nachgeschalteten Entgasungsaggregat (6) verbunden ist.

Die Gestaltung der Druckzonen ist unkritisch, sofern eine ausreichende Mischwirkung für die einzuarbeitenden Desaktivatoren und Hilfsmittel sowie die Einhaltung der Verfahrensbedingungen Temperatur, Druck, Zeit und vorzugsweise die eines engen Verweilzeitspektrums gegeben sind. Gut geeignet sind Ein- und Mehrwellenextruder, vorzugsweise Doppelschneckenextruder, sowie statische Mischer.

Die Entspannungs- und Entgasungsschritte können auf Ein- und Mehrwellenextrudern, in Flashkammern (Strangentgasung), Dünnschichtverdampfern oder Scheibenreaktoren durchgeführt werden. Die gleichen Aggregate bieten sich auch zur Einarbeitung von Stabilisatoren und Zuschlagstoffen an.

Die verschiedenen Verfahrensschritte (Reaktion, Schmelzen, Einarbeitung von Desaktivatoren und Hilfsmitteln, Entgasung, Einarbeiten von Stabilisatoren usw.) können auf mehreren hintereinandergeschalteten Aggregaten durchgeführt werden. Die Aggregate können gleicher Art oder auch unterschiedlich sein, mögliche Kombinationen sind z. B.

Doppelschneckenextruder/Doppelschneckenextruder,
Doppelschneckenextruder/Statikmixer/Dünnschichtverdampfer,
Einschneckenextruder/Statikmischer/Flashkammer.

Selbstverständlich ist es auch möglich, alle Verfahrensschritte auf nur einem Aggregat (z. B. Doppelschneckenextruder) oder auf einer Kombination von mehr als drei zusammengeschalteten Aggregaten durchzuführen.

In der vorliegenden Ausführungsform der Abbildung ist ein Doppelschneckenextruder (6) eingezeichnet. Durch den Aufbau des Extruders ist eine wirkungsvolle Entgasung in der Entspannungszone (6a) gewährleistet; es folgt eine Verdichtungs- und Druckzone (6b), in welche Stabilisatoren und/oder erneut Hilfsmittel und Desaktivatoren zudosiert werden. Es schließt sich eine letzte Entspannungszone (6c) an, auf welche Verdichtungs- und Austragteil (6d) des Extruders mit nachgeschalteter Strangabzugs- und Schneidvorrichtung folgen.

Unter Oxymethylenpolymeren werden im allgemeinen Poly(oxymethylene) verstanden, die in der Hauptvalenzkette neben Oxymethyleneinheiten noch 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Oxyalkyleneinheiten mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen, besonders geeignet sind

Oxymethylenpolymere, deren Anteil an Oxyalkyleneinheiten 1 bis 5 Gewichtsprozent beträgt.

Die Oxymethylenpolymeren werden durch Polymerisieren der Monomeren in Masse, in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren hergestellt (vgl. zum Beispiel US-Patentschrift 30 27 352). Hierbei werden als kationisch wirksame Katalysatoren

- 5 (1) Protonsäuren, z. B. Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure,
- (2) Ester von Protonsäuren, insbesondere Ester mit niederen aliphatischen Alkoholen, z. B. Perchlorsäure-tert.-butylester,
- 10 (3) Anhydride von Protonsäuren, insbesondere gemischte Anhydride von Protonsäure mit niederen aliphatischen Carbonsäuren, z. B. Acetylperchlorat,
- (4) Lewis-Säuren, insbesondere Halogenide von Bor, Zinn, Titan, Phosphor, Arsen und Antimon, z. B. Bortrifluorid, Zinntrichlorid, Titantrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorpentafluorid, Arsen-pentafluorid und Antimonpentafluorid, und
- 15 (5) Komplexverbindungen oder salzhaltige Verbindungen, vorzugsweise Ätherate oder Oniumsalze von Lewis-Säuren, z. B. Bortrifluoriddiethylätherat, Bortrifluorid-di-n-butylätherat, Triäthyloxoniumtetrafluoroborat, Trimethyloxoniumhexafluorophosphat, Triphenylmethylhexafluoroarsenat, Acetyltaetrafluoroborat, Acetylhexafluorophosphat und Acetylhexafluoroarsenat

verwendet.

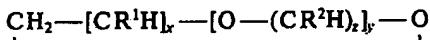
20 Die Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten Katalysatoren ist vor allem von der Stärke ihrer Wirksamkeit abhängig; im allgemeinen werden die Katalysatoren in einer Gewichtsmenge von 0,1 bis 2000, vorzugsweise 0,2 bis 500 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Verbindungen, verwendet. Gut wirksame Katalysatoren wie Bortrifluorid werden zweckmäßigerweise in einer Gewichtsmenge von 10 bis 150, vorzugsweise 20 bis 100 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Verbindungen, eingesetzt. Für Komplexverbindungen oder salzartige Verbindungen der genannten Katalysatoren gelten die entsprechenden molaren Mengen. Sehr stark wirksame Katalysatoren wie Perchlorsäure und Trifluormethansulfonsäure werden in einer Menge von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 ppm verwendet.

25 Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Katalysatoren in verdünnter Form anzuwenden. Gasförmige Katalysatoren werden mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, und Edelgasen, wie Argon, verdünnt, während flüssige oder feste Katalysatoren in einem inerten Lösungsmittel gelöst werden. Als Lösungsmittel sind insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe sowie nitrierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Als Beispiele seien genannt: Cyclohexan, Methylchlorid, Äthylchlorid, Nitromethan, Nitrobenzol, Äthylencarbonat und Diäthylenglycoldimethyläther. Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Verdünnungsmittel beträgt üblicherweise 1 : 5 bis 1 : 10 000, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 100. Sehr stark wirksame Katalysatoren werden zweckmäßigerweise im Verhältnis von 1 : 5000 bis 1 : 20 000 verdünnt.

30 Die Durchführung des Polymerisationsverfahrens erfolgt vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre und unter Ausschluß von Feuchtigkeit; als Inertgase sind vorzugsweise Edelgase, z. Argon, und Stickstoff geeignet.

35 Als Verbindungen, die mit Trioxan copolymerisierbar sind, eignen sich vor allem a) cyclische Äther mit 3, 4 oder 5 Ringgliedern, vorzugsweise Epoxide, b) cyclische Acetale, vorzugsweise Formale, mit 5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8 Ringgliedern und c) lineare Polyacetale, vorzugsweise Polyformale.

40 Als Copolymeren für Trioxan sind besonders Verbindungen der Formel



45 geeignet, in der (A) R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten und (a) x gleich 1, 2 oder 3 und y gleich Null ist oder (b) x gleich Null, y gleich 1, 2 oder 3 und z gleich 2 ist oder (c) x gleich Null, y gleich 1 und z gleich 3 bis 6 ist, oder (B) R^1 einen Alkoxyethylrest mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenoxyethylrest bedeutet, wobei x gleich 1 und y gleich Null ist und R^2 die obengenannte Bedeutung hat.

50 Als cyclische Äther werden z. B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Oxacyclobutan und Phenylglycidyläther eingesetzt, während als cyclische Formale beispielsweise 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxepan und 1,3,6-Trioxocan sowie 4-Methyl-1,3-dioxolan, 4-Phenyl-1,3-dioxolan, 1,3-Dioxinan und 1,3-Dioxocycloheptan-(5) verwendet werden. Als lineare Polyformale eignen sich vor allem Poly(1,3-dioxolan) und Poly(1,3-dioxepan).

55 Für die Herstellung von Oxymethylenpolymeren mit bestimmten Molekulargewichtsbereichen ist es zweckmäßig, die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchzuführen. Hierfür eignen sich vor allem Formaldehyddialkylacetale mit 3 bis 9, vorzugsweise 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, z. B. Formaldehyd-dimethylacetal, -di-äthylacetal, -diisopropylacetal und -diethylacetal, sowie niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methanol, Äthanol sowie die verschiedenen Propanole und Butanole. Der Regler wird üblicherweise in einer Menge bis zu 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,005 bis 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Verbindungen, eingesetzt.

60 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Oxymethylenpolymeren sind makromolekular; die Werte ihrer reduzierten spezifischen Viskosität (RSV) betragen 0,25 bis 2,0, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 dl/g (gemessen an einer 0,5gewichtsprozentigen Lösung des Polymeren in γ -Butyrolacton, das 2 Gewichtsprozent Diphenylamin als Stabilisator enthält, bei einer Temperatur von 140°C). Die Kristallisatschmelzpunkte der Oxymethylenpolymeren liegen im Bereich von 140 bis 180°C, ihre Schmelzindexwerte (MFI) betragen 0,1 bis 60,

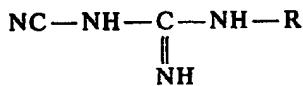
vorzugsweise 1 bis 30 g/10 min (gemessen nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 190°C und einer Belastung von 2,16 kg).

Die erhaltenen Oxymethylencopolymeren können zusätzlich stabilisiert werden, indem sie wie beschrieben mit Stabilisatoren gegen den Einfluß von Wärme, Sauerstoff und/oder Licht homogen vermischt werden. Die Menge der zugesetzten Stabilisatoren beträgt insgesamt 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse. 5

Als Stabilisator eignen sich vor allem Bisphenolverbindungen, Erdalkalisalze von Carbonsäuren sowie Guanidinverbindungen. Als Bisphenolverbindungen werden hauptsächlich Ester von ein- oder zweifach mit einem 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest kernsubstituierter einbasiger 4-Hydroxyphenylalkansäuren, die 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 9 Kohlenstoffatome enthalten, mit aliphatischen zwei-, drei- oder vierwertigen Alkoholen, die 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, verwendet, z. B. Ester der ω -(3-Tert.-butyl)-4-hydroxyphenyl)-pentansäure, β -(3-Methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, (3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure, β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure oder (3,5-Di-isopropyl-4-hydroxy-phenyl)-essigsäure mit Äthylenglykol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 1,1,1-Tri-methyloläthan oder Pentaerythrit oder 15 3-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionsäure mit Triäthylenglykol.

Als Erdalkalisalze von Carbonsäuren werden insbesondere Erdalkalisalze von aliphatischen, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen, ein-, zwei- oder dreibasischen Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 9 Kohlenstoffatomen verwendet, z. B. die Calcium- oder Magnesiumsalze der Stearinsäure, Rizinolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure oder Propionsäure. 20

Als Guanidinverbindungen werden Verbindungen der Formel



25

verwendet, in der R ein Wasserstoffatom, eine Cyanogruppe oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, z. B.

Cyanoguanidin, N-Cyano-N'-methylguanidin, N-Cyano-N'-äthyl-guanidin, N-Cyano-N'-propylguanidin, N-Cyano-N'-tert.-butylguanidin oder N,N'-Dicyanoguanidin. 30

Die Guanidinverbindung wird gegebenenfalls in einer Menge von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt.

Auch ist der Einsatz von Polyamiden als zusätzliche stabilisierende Komponente in Mengen von 0,02 bis 1, vorzugsweise 0,03 bis 0,5 Gewichtsprozent, ebenfalls bezogen auf die Gesamtmasse, möglich.

Ferner können dem erfundengemäß hergestellten Oxymethylenpolymeren noch bekannte Lichtstabilisatoren wie Benzophenon-, Acetophenon- oder Triazinderivate zugesetzt werden. Andere übliche Zusätze wie Farbstoffe, Pigmente, Verstärkungs- und Füllstoffe können ebenfalls zugegeben werden. 35

Die Oxymethylenpolymeren lassen sich durch alle für thermoplastische Kunststoffe üblichen Verfahren verarbeiten, z. B. durch Spritzgießen, Strangpressen, Extrusionsblasen, Schmelzspinnen und Tiefziehen. Sie eignen sich als Material zur Herstellung von Halbzeug und Fertigteilen wie Formkörper, z. B. Barren, Stäben, Platten, Bändern, Borsten, Fäden, Fasern, Filmen, Folien, Rohren und Schläuchen, sowie Haushaltartikeln, z. B. Schalen und Bechern, und Maschinenteilen, z. B. Gehäusen und Zahnräder. Sie sind vor allem als technischer Werkstoff zur Herstellung von dimensionsstabilen und maßhaltigen Formteilen verwendbar, deren Oberfläche glatt und schlierenfrei ist. 40

45

Beispiele

(1), (2) und Vergleich

26 kg/h einer Trioxan-Dioxolan-Mischung mit einem Anteil von 3,4% Dioxolan wurden mit 232 ppm $\text{BF}_3\text{-n-Dibutyletherat}$ (= 80 ppm BF_3) — gelöst in der 80fachen Menge Cyclohexan — in einen Polymerisationsreaktor (1) gegeben (1/1) und bei etwa 100°C polymerisiert. Die Rohpolymerisatausbeute betrug 19,5 kg/h = 75%. Das nicht polymerisierte Trioxan und der gebildete Formaldehyd wurden in Position (3) abgesaugt und in einem Wasserkreislauf adsorbiert. Die stündliche Zunahme an Formaldehyd-Komponenten betrug 6,0 kg. Das Rohpolymerisat wurde über eine Falleitung (2) ungemahlen in einen Zweischneckenextruder (4) eindosiert und bei 190°C aufgeschmolzen (4a). Eine homogene Mischung aus Hilfsmittel und Desaktivator (2 Gew.-% Wasser/1000 ppm Triäthylamin/10 ppm Soda; Mengen bezogen auf Rohpolymerisat) wurde vor dem Schmelzen (4a/1, Vergleichsbeispiel) oder in die Schmelze (4b/1, erfundengemäß) eindosiert. Im Entgasabschnitt des Extruders (4c) wurden etwa 0,5 kg/h Formaldehyd-Abkömmlinge unter verminderterem Druck über Position (4c/1) entfernt. Die Schmelze trat vom Auslaß des Extruders (4d) direkt in einen Statikmischer (5) und wurde am Einlaß des Mischrohres mit 1,17 kg/Std. einer Mischung aus 99 Gew.-Teilen Wasser und 1 Gew.-Teil Triäthylamin (entsprechend 600 ppm Amin, bezogen auf die Rohpolymeremenge) versetzt (5/1). Die Verweilzeit im Mischrohr betrug 2,5 Minuten. Die Schmelze trat über ein Drosselventil (5/2) in den Doppelschneckenextruder (6). Die Schnecken drehten gleichsinnig, das L/D-Verhältnis ist 30. Die Entspannungszone (6a) wurde auf 0,1 bar gehalten, wobei über Position (6a/1) gasförmige Hilfsmittel, Desaktivatoren und Abspaltprodukte entfernt wurden. In die darauffolgende Druckzone (6b) wurden in Position (6b/1) über einen Kleinextruder unter Druck 0,50 kg/Std. einer geschmolzenen Mischung aus 0,4 Gew.-Teilen Organox 245 (Antioxydationsmittel, Hersteller Ciba-Geigy AG; Basel/Schweiz), 0,1 Gew.-Teilen Tri-Calciumcitrat, 0,02 Gew.-% Calciumpropionat und 0,02 Gew.-% Dicy- 50

55

60

65

andiamid zusammen mit 2 Gew.-Teilen eines thermisch stabilisierten Acetalcopolymeren gegeben. In Position (6b/2) wurden 0,59 kg/Std. einer Wasser/Triäthylaminmischung der oben genannten Zusammensetzung zugegeben. In der Zone (6c) wurde ein verminderter Druck von 0,02 bar aufrechterhalten und über Position (6c/1) die gasförmigen Produkte wie bei (6a/1) entfernt. Nach Passieren der Austragszone (6d) trat der Schmelzstrang aus (7) und wurde nach Abkühlung in einem Wasserbad zu Granulat geschnitten und getrocknet.

5 In Beispiel 2 betrug die Menge des eingesetzten Polymerisationskatalysators 40 ppm BF_3 .

Soweit keine anderen Angaben gemacht wurden, lag die Massetemperatur der Schmelze in den verschiedenen Prozeßabschnitten bei 185°C.

10

Tabelle

Beispiel	Desaktivator/Hilfsmittel-Zugabe	BF_3 -Anteil ppm	MFI g/10 min	hydrolysierbarer Anteil %	Thermo-*) stab. %	Gelbwert**)
1	in die Schmelze	80	6,4	0,74	0,37	+1,4
2	in die Schmelze	40	5,3	0,53	0,19	-0,5
Vergleich	vor dem Schmelzen	80	8,6	1,12	0,86	+3,0

15 *) Gewichtsverlust bei 240°C unter Stickstoff, in 60 Min.

20 **) nach DIN 6167

Als "hydrolysierbarer Anteil" werden sowohl die instabilen Endgruppen in den Polymerisaten als auch 25 instabile Polymerisate bezeichnet. Diese Anteile wurden wie folgt bestimmt:

1 g des Polymerisats wurde zu 100 ccm 50%igem wäßrigen Methanol gegeben, das 0,5% Ammoniak enthielt. Die erhaltene Mischung wurde in einem geschlossenen Gefäß für 45 Minuten bei 180°C erhitzt, um das 30 Polymerisat zu lösen. Der entstehende Formaldehyd, der in der Lösung gelöst wird, wurde quantitativ analysiert und in Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymerisat, angegeben.

35 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigen die erhaltenen Werte der Beispiele 1 und 2 gegenüber dem Vergleich. Der Schmelzindex ist in Beispiel 1 und 2 kleiner als bei dem Vergleich, d. h. die Abbauerscheinungen sind hierbei deutlich geringer, was sich — parallel dazu — auch in den verminderten Werten für die hydrolysierbaren Anteile ausdrückt. Darüber hinaus weisen die nach Beispiel 1 und 2 erhaltenen Oxymethylen-copolymerate sowohl erheblich bessere Thermostabilitäts- als auch Vergilbungswerte auf.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

5703700

Nummer
Int. Cl.
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

37 03 790
C 08 G 2/28
7. Februar 1987
18. August 1988

11
25